

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-011013  
(43) Date of publication of application : 13.01.1995

(51) Int.CI. C08J 5/12  
C08J 5/12  
C08J 5/04  
C08L 21/00  
C08L 77/00

(21) Application number : 06-125066 (71) Applicant : HUELS AG

(22) Date of filing : 07.06.1994 (72) Inventor : JADAMUS HANS  
SCHMIDT FRIEDRICH-GEORG  
HEUER HORST

## (30) Priority

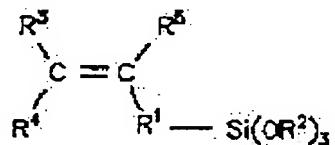
Priority number :	93 4319142	Priority date :	09.06.1993	Priority country :	DE
-------------------	------------	-----------------	------------	--------------------	----

(54) PRODUCTION OF ARTICLE WHICH CONSISTS OF AT LEAST TWO MEMBERS FIRMLY BONDED TO ONE ANOTHER AND MADE FROM VULCANIZED RUBBER AND POLYAMIDE, POLYAMIDE MOLDING MATERIAL, POLYAMIDE BLEND OR FIBROUS COMPOSITE MATERIAL CONTAINING POLYAMIDE MATRIX, AND COMPOSITE ARTICLE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To produce an article consisting of members firmly bonded to one another by blending a compound of a vulcanizable rubber and a polyamide composition with a specified silane and vulcanizing the rubber with a peroxide.

CONSTITUTION: A polyamide matrix containing at most 30 wt.% thermoplastic resin or polyamide and a rubber compound containing 100 pts.wt. rubber, fillers, a plasticizer, 1-10 pts.wt. peroxide vulcanization agent, vulcanization activators and 1-10 pts.wt. silane of the formula (wherein R<sub>1</sub> is a divalent group or a direct bond; R<sub>2</sub> is H, a 1-20C alkyl, or the like; and R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are each the same as R<sub>2</sub> or -COOR<sub>2</sub>) are vulcanized. The polyamide component used comprises a polyamide, a polyamide molding material, a polyamide blend, or a fibrous composite material having a polyamide matrix. The silane is used in an amount of 2-6 pts.wt. based on 100 pts.wt. rubber. The silane used comprises, e.g. vinyltrimethoxysilane or vinyl-tris(2-methoxyethoxy) silane. The rubber used comprises, e.g. an ER(D)M-rubber, E-SBR, L-SBR, BR or NR. A vulcanization retarder, an age resistor, etc., may be blended.



[Date of request for examination] 15.03.2001

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-11013

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. <sup>e</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12	C E Q	9267-4F		
	C F G	9267-4F		
5/04	C F G	7310-4F		
C 0 8 L 21/00	L B T			
77/00	L Q R			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-125066

(22)出願日 平成6年(1994)6月7日

(31)優先権主張番号 P 4 3 1 9 1 4 2. 8

(32)優先日 1993年6月9日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390009173

ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、デ-45764 マルル、  
パウル-バウマン-ストラーゼ、1

(72)発明者 ハンス ヤダムス

ドイツ連邦共和国 マール ヘアヴェスター  
- シュトラーゼ 8

(72)発明者 フリードリッヒ ゲオルク シュミット  
ドイツ連邦共和国 ハルテルン ブルクテ  
ラー シュトラーゼ 46

(72)発明者 ホルスト ホイナー

ドイツ連邦共和国 ハルテルン アン デ  
ア ラントヴェーア 76

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックス  
を含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の

(57)【要約】

【目的】 ポリアミドとエラストマーとからなる、少なく  
とも2個の互いに強固に結合した部材とからなる複合品の  
製造方法を提供する。

【構成】 該方法は、熱可塑性樹脂ないしはポリアミド  
マトリックスがポリアミドを30重量%以上含有し、かつ  
加硫ゴムを、通常の加硫条件下でポリアミド成形体と  
接触させて、以下の成分；ゴム100重量部、充填剤0  
～300重量部、軟化剤0～150重量部、過酸化物加  
硫剤1～10重量部、加硫活性剤0～4重量部及び二重  
結合含有シラン1～10重量部を含有するゴムコンパウ  
ンドを加硫して製造することによる。

【効果】 本発明により得られた物品は強度の結合付着  
力を有し、従って、多種の工場製品に適する。

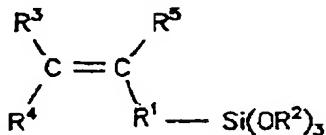
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品を製造する方法において、

- a) 熟可塑性樹脂ないしはポリアミドマトリックスがポリアミドを30重量%以上含有し、かつ
- b) 前記加硫ゴムを、通常の加硫条件下でポリアミド成形体と接触させて、以下の成分：

I. ゴム 100重量部、  
II. 充填剤 0~300重量部、  
III. 軟化剤 0~150重量部、  
IV. 過酸化物加硫剤 1~10重量部、  
V. 加硫活性剤 0~4重量部、及び  
VI. 式：

## 【化1】



## [式中、

$\text{R}^1$ は任意の2価の基又は直接結合であり、一方 $\text{R}^2$ は水素原子、それぞれ20個までのC-原子を有する、それぞれ置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、互いに無関係に $\text{R}^2$ と同じもの、又は $-\text{COOR}^2$ の基を表す]のシラン 1~10重量部、を含有するゴムコンパウンドを加硫することにより製造することを特徴とする、加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法。

【請求項2】 ゴム100重量部に対して、シラン2~6重量部を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記シランが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルートリス(2-メトキシエトキシ)シラン又は3-メタクリリオキシプロピルートリメトキシシランの型である、請求項1又は2記載の方法。

BR、L-SBR、BR、NR、IR、TIR、CTI  
R、BIR、NBR、CR、スチレン含有ブロックコ  
ポリマー及び/又はポリアルケニレンである、請求項1  
から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 前記ゴムがEP(D)M-ゴム30~1  
00重量部及びその他のゴム70~0重量部からなる、  
請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 前記ゴムコンパウンドが更に加硫遲延  
剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び/又は発泡剤を

10

含有する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 前記結合を、第1工程式又は第2工程式方法で実施する、その際、シリンダー中のゴム混合物の材料温度が40~80°Cの範囲内にあり、かつ工具温度が140~200°Cの範囲内にある、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 請求項1から7までの方法により製造した複合品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個が互いに強固に強く結合した部材からなる物品を製造する方法に関する。本発明の対象はまた、本発明の方法により製造した複合品である。

## 【0002】

【従来の技術】 ゴムと熟可塑性樹脂を互いに強固に結合させるための技術的な課題は、古くかつ従来様々な方法で解決されたが、全て不満足であった。

【0003】 熟可塑的に固い成形材料とゴム弹性成形材料からなる複合材は、一般的には接着、ねじ結合、リバット留め、機械的なかぎ留めにより又は定着剤の使用下で接合させる。近年、ポリフェニレンエーテル(PP-E)をベースとする成形材料と特定の硫黄ないしは過酸化物で加硫可能なゴムとを結合させる重要な方法が開発された(ヨーロッパ特許出願公開第0196407号及び同第0315749号明細書参照)。

【0004】 達成された接着力の値は注目すべきである;尤もPP-E成形材料の溶剤に対する安定性は、屋外暴露の際の安定性と同様になお不満足である。更に、この種の成形材料はその高い溶融粘度に起因して困難に加工可能であるに過ぎない。

【0005】 基本的には、周知のように該条件を十分に満たす別の熟可塑性成形材料を、該方法で使用することも想起される。しかしながら、例えば、公知のように溶剤に対して安定であるポリアミド(PA)では、周知の処理条件下では十分な接着値が達成されないことが判明した。従って、十分な接着力の他に溶剤及び屋外暴露に

合を行うことが不可能であることが判明した。

【0006】 該問題の1つの解決手段は、ヨーロッパ特許出願公開第0344427号明細書に開示されている。該手段では、脂肪族のポリアミドを30重量%以上含有する熟可塑性樹脂を使用する。ゴム組成物がカルボキシル基を含有するゴムをベースとするということが重要である。

【0007】 これに基づいて、ヨーロッパ特許出願公開第0422358号明細書には、エンドレス繊維強化ポ

40

50

リアミド成形材料とゴムからなる部品が記載されている。個の場合にも、使用されるゴムがカルボキシル基又は無水物基で官能化されていることが重要である。

【0008】従って、従来技術によれば、定着剤を使用しない場合にはゴムがカルボキシル基又は無水物基を含有する場合にのみ複合剤が得られる。これに加えて、ポリアミドはカルボキシル基より多いアミノ基を含有するべきであった。

【0009】従来公知技術では、ゴム-ポリアミド複合材の製造者はジレンマに苦しんでいる: RFS法 (RFS = レゾルシン-ホルムアルデヒド-二酸化珪素) により、ゴムコンパウンドの成分として、例えば W. Kleemann による "Mischungen fuer die Elastverarbeitung"

(VEB Deutscher Verlag fuer die Grundstoffindustrie, Leipzig 1982) に記載の樹脂を使用する。そうすると、軟質混合物とエチレン-プロピレンゴムを有する混合物は接着しにくくなるので、エラストマーの特性において、製造者の選択の自由は制限される。該方法の別の欠点は、例えば Werner Hofmann による Rubber Technology Handbook 1989, Carl Hanser 出版、第 4. 7. 4 章に記載されている。又は、プラスチック表面上を処理する外部定着剤を使用する。そうすると、煩雑で環境に害を与える方法に頼らざるを得ない。該方法は、例えば雑誌 "Kautschuk und Gummi-Kunststoffe", Oktober 1 991, p. 963-970 に記載されている。又は、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第 0 3 4 4 4 2 7 号明細書に記載の、カルボキシル基又は無水物の基を有する特殊なゴムを使用しなければならない。該ゴムの特性は標準のゴムの特性とは異なる。該特殊ゴムは、更に常用のゴムより明らかに高価である。特に、該方法は使用されるポリアミドがジアミン配列されている場合に良好に機能するにすぎない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、強固な結合を生ぜしめながら、ポリアミドとエラストマーからなる複合物の製造を可能にする複合体を得ることであった。その際、以下の点を満足すべきであった: ポリアミド成分として、ポリアミド、ポリアミドブレンド、ポリアミド成形材料及びポリアミドマトリックスを有する繊維複合材を使用すべきである。特殊な表面加工、例えばカルボキシル基をアミノ基で代用する必要がないようにすべきである。

【0011】加硫ゴムの特性に悪影響を与える接着樹脂をゴムコンパウンド中に使用すべきでない。

【0012】別の作業工程で、ポリアミドとゴムの間に塗布されなければならない定着剤を同様に使用すべきではない。

【0013】市販の標準ゴムを使用すべきである。

【0014】結合接着用添加剤は、加硫ゴムの特性にあまり悪影響を与えるべきではない。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題は、ゴムコンパウンドが特定のシランを含有し、かつ過酸化物を用いて加硫するにより解決することが判明した。

【0016】ゴムコンパウンド中に過酸化物及びシランを使用することは自体公知である。

【0017】加硫の際に、高温安定性を達成したい場合には、過酸化物が加硫剤としての硫黄または硫黄供与体よりも有利である。

【0018】無機充填剤、例えばタルク粉末、石英粉末又はガラス粉末を有機ポリマーと結合させたい場合には、シランをポリマー、例えばゴム、硬化樹脂及び熱可塑性樹脂中で使用する。充填剤の製造者は、一般的には該製品をシラン又はその他のサイズで表面加工して完成させ利用者に納品する。利用者は予め処理された充填剤をポリマーと混合して、強化された成形材料又は強化されたコンパウンドを得る。しかしながら、無機物が高充填された系では、サイジングされていない充填剤を使用し、シラン又はその他のサイズをポリマーに、無機充填剤の前又は一緒にいわゆる添加法で混合するのが使用者にとって有利である。このようなことは、ゴムコンパウンドの製造で、しばしば行われる。該コンパウンドは更に、一般的には充填剤に対してシランを約 0. 5 ~ 2. 5 重量%、又はコンパウンドに対して約 1. 5 重量%まで含有する (Huels AG 社, D-45764 Marl の社報 "Dynesilan (R)", 7/92 版, p. 26)。しかしながら、通常、コンパウンド中充填剤に対してシラン約 2 重量%の含有率を超過しない。

【0019】無機成分と有機成分の間の結合機構に関する開示は、多数の刊行物で行われている。特に、このためには、"Anwendungen von organofunktionellen Silanen" (1989年10月) のタイトルの Huels AG 社, D-45764 Marl の社報を参照されたい。

【0020】これとは異なり、本発明により使用されるシランは、熱可塑性樹脂/加硫ゴムの境界面の強固な結合を達成することを目的として使用する。このためには、無機充填剤と強化剤との単なる結合のために必要とされるより多くの量が必要である。本発明の課題を解決するために、この種のシランを添加することが容易に想到し得ることは、既に、ポリアミドの代わりに別の熱可塑性樹脂、例えば芳香族のポリエスチル、例えばポリブチレン-又はポリエチレンテレフタレートを用いても満足な結合が達成されないということから明らかである。

【0021】その際、ポリアミドと加硫ゴムとの間の効果的な結合機構については、確かな認識がなされていない。

【0022】本発明による加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくと

も2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法は、

a) 熱可塑性樹脂ないしはポリアミドマトリックスがポリアミドを30重量%以上含有し、かつ

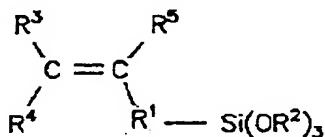
b) 加硫ゴムを通常の加硫条件下でポリアミド成形体と接触させて、以下の成分：

I. ゴム 100重量部、  
 II. 充填剤 0~300重量部、  
 III. 軟化剤 0~150重量部、  
 IV. ペルオキシ系加硫剤 1~10重量部、  
 V. 加硫活性剤 0~4重量部、及び  
 VI. シラン 1~10重量部、

を含有するゴムコンパウンドの加硫により製造する、その際、上記シランは式：

【0023】

【化2】

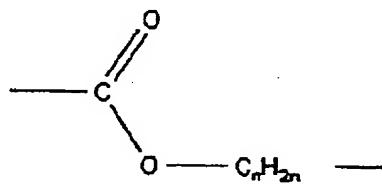


【0024】 [式中、R<sup>1</sup>は任意の2価の基又は直接的な結合物であり、一方R<sup>2</sup>は水素原子、それぞれ20個までのC-原子を有する、それぞれ置換されていてよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、かつR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、互いに無関係にR<sup>2</sup>と同じものを表すか、又は-COOOR<sup>2</sup>の基を表す] あることを特徴とする。

【0025】 R<sup>1</sup>としては、直接結合、有利には12個までの炭素原子を有する直鎖状のアルキレン基又は式：

【0026】

【化3】



【0027】 [式中、nは1~12である] のカルボキシアルキレン基が有利である。

るアルキル基、6個までの炭素原子を有するアルコオキシ基で置換された適当なアルキル基が有利である。

【0029】 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>としては、水素原子、8個までの炭素原子を有するアルキル基又は10個までの炭素原子を有するアリール基が有利である。

【0030】 本発明の意味するポリアミドは、その主鎖に-CO-NH-結合を有する高分子化合物である。該ポリアミドは一般的にはジアミンとジカルボン酸から又はアミノカルボン酸から重縮合により、又はラクタムか

ら重合により得られる。加熱により溶融しうる全てのポリアミドが該当する。該ポリアミドは重縮合により導入される別の成分、例えばグリコール、特にポリエーテルグリコールを含有していてよい。適したポリアミドの例は、PA46、PA6、PA66、PA610、PA612、PA1012、PA11、PA12、PA12、PA6、3-T及びPEBA並びにこれらからなる混合物である。この種のポリアミド並びに製造方法は従来技術である。

【0031】 本発明の意味するポリアミド成形材料は、加工特性を改良するため、又は使用特性を変性するため調製されたポリアミドの製剤である。ポリアミド成形材料は、例えば安定剤、滑剤、充填剤、例えばカーボンブラック、グラファイト、金属フリット、二酸化チタン及び硫化スズ、強化材、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維又は金属繊維、軟化剤、染料及び/又は防炎剤を含有する。それぞれ全成形材料に対して、成形材料中の強化剤の割合は50重量%以下、防炎剤の割合は20重量%以下及び残りの全ての添加剤の割合は合計で10%以下である。

【0032】 本発明の意味するポリアミドブレンドは、ポリアミド及び別のポリマー並びにポリアミド成形材料において常用の添加物から組成される成形材料である。該ポリマー成分は、相互に混じり合って溶解していくよい、又はその1つのポリマー成分が別の成分に分散していくよい、又は2つの成分が互いに絡み合う網状構造を形成してもよい。本発明の意味する有利なポリマーブレンドは、ポリフェニレンエーテルがポリアミド中に分散している、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとからなる混合物である。このような成形材料は、ポリアミド30重量%以上とポリフェニレンエーテル70重量%以下とを溶融及び混合することにより製造される。ポリアミド及びポリフェニレンエーテルをベースとする成形材料は、例えばドイツ国特許出願公開第3027104号、同第3518278号明細書並びにヨーロッパ特許出願公開第0147874号、同第0024120号明細書に記載されている。当業者には、該成形材料が一般的に相溶性媒体を含有することは周知である。別の有利なポリアミドブレンドは、ポリアミドと熱可塑性ポリエチレン、特にポリプロピレンテレフタレートとの混合物で

40 故しているか、又は該相と結合した状態を形成する。

【0033】 更に、耐衝撃性に変性されたポリアミド、例えばポリアミド中に分散ゴムを有するポリアミドも該当する。

【0034】 ポリアミドマトリックスを有する繊維繊維材とは、切断されていない強化繊維又はそれからなる繊布と、ポリアミド、ポリアミド成形材料又はポリアミドブレンドからのマトリックスとから組成された材料であ

ると解される。

【0035】ポリアミド、ポリアミド成形材料またはポリアミドブレンドからのマトリックスを有する繊維複合材は、種々の方法で製造することができる。

【0036】例えば、ポリアミドを浸透させた強化繊維又は強化織布、いわゆるプレプレグを、加圧及び加熱下に積層板に固化することができる。ポリアミド繊維と強化繊維からなるハイブリッドヤーン、又は上記熱可塑性樹脂からなるフィルムと強化繊維からなる織布を加圧及び加熱下で複合材に加工することも可能である。適当な強化繊維は、例えばガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維である。

【0037】使用されるゴムは、例えばE P (D) M-ゴム、S B-ゴム (E-S B R又はL-S B Rとして)、B R、N R、I R、I I R、C I I R、B I I R、N B R、C R、ステレン含有ブロックコポリマー及び/又はポリアルケニレンであってよい。

【0038】E P (D) M-ゴムは、公知の方法でエチレンとプロピレンからなる混合物、場合によりジエンを、チーグラー・ナッタ触媒の存在下で重合させることにより製造されるゴムである。

【0039】E P D M-ゴムは、例えば、エチレン25%以上、プロピレン25%以上、及び有利には非共役ジエン、例えばビシクロ(2,2,1)-ヘプタジエン、ヘキサジエン-1,4、ジシクロペンタジエン及び特に5-エチリデンノルボルネン10%以下、特に1~3%からなる混合物の重合により製造される。

【0040】S B-ゴムは、約40重量%までのステレン含有率を有するE-及びL-S B Rであってよい。

【0041】E-S B Rは、公知の方法でエマルジョン中で重合させることにより製造され、一方L-S B Rは、溶液中で重合させることにより製造される。

【0042】ブタジエンゴム(B R)は、公知の方法で、例えばL i又はC o触媒を用いて重合させることにより製造することができる。その際、該結合型はその適性に影響を及ぼさない。

【0043】天然ゴム(N R)は、一般的にはシス-1,4-立体配置で使用する。しかしながら、本発明の枠内では、トランス-1,4-立体配置も適している。

【0044】イソブレンゴム(I R)は、該ゴムが例えばT i-及びL i-触媒を用いて製造されたか否かに無関係に使用することができる。シス-1,4/トランス-1,4-ないしは1,2-及び3,4-含量は接着特性に影響を及ぼさない。

【0045】イソブテン-1-イソブレンゴム(I I R)は、そのものとして又はハロゲン化した形(C I I RないしはB I I R)で使用することができる。

【0046】ニトリルゴム(N B R)は、ブタジエンとアクリルニトリルとを約51:48~82:18の質量比で共重合することにより得られる。該製造は、実際に

もっぱら水性エマルジョン中で行われる。その際に生じるエマルジョンは本発明による枠内で使用するために仕上げ処理して固体ゴムにする。

【0047】クロロブレンゴム(C R)は、一般的にはラジカルエマルジョン重合により製造する。その際、モノマーは、異なる構造でポリマー中に導入される。シス-1,4/トランス-1,4ないしは1,2-及び3,4-含量ないしは頭-頭及び頭-尾結合の割合は接着特性に影響しない。

【0048】ステレン含有ブロックコポリマーは、ステレン/ブタジエン又はステレン/イソブレンをベースとする全て公知の型を使用することができる。この例は、S B、S B S及びS I S並びに大量の塊状物を含有する適当な型である。その際、コポリマーは直鎖状又は分枝鎖状であってよい。更に、軟性相は水素添加されていてよい。相応するブロックコポリマーは、ステレン-エチレン-ブチレン-ステレン-ブロックコポリマー(S E B S)とも称される。

【0049】ポリアルケニレンは、シクロアルケンの開環ないしは環員増加重合により製造される(K. J. Ivin, T. Saegusa, "Ring-opening Polymerisation", Vol. 1, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, 特にp. 121-183 (1984) 参照)。これらのうちポリオクテニレンが有利である(A. Draexler, Kautschuk+Gummi, Kunststoff 1981, p. 185-190 参照)。シス-及びトランスク-二重結合の種々の割合並びに種々の分子量を有するポリオクテニレンは、文献から公知の方法により得られる。

【0050】本発明の枠内で、E P (D) M-ゴム30~100重量部及びその他のゴム70~0重量部からなるゴムを使用するのが有利である。

【0051】充填剤としては、一般的にゴム中で使用される全ての物質、例えばカーボンブラック、ケイ酸、ケイ酸塩、カルボン酸カルシウム、酸化亜鉛及びタルクが適している。高活性充填剤を使用する場合、結合接着を達成するためには大量のシランが必要である。

【0052】適当な軟化剤は、特別なナフタリン系及び/又は脂肪族の油状物又は特殊な、ゴム工業では常用の軟化剤、例えば有利にはゴム100重量部に対して50重量部以下の量のポリアルコール脂肪酸エステル又はチオエーテルである。

【0053】適したペルオキシ系加硫剤は、当業者には公知の過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、4,4-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-*n*-ブチルバレレート、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン及びビス(t-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼンである。ペルオキシ系加硫剤使用のための詳細は、Akzo-Chemie社の企業小冊子 "Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides" (出版年月日、1985年4月) を参照されたい。

【0054】加硫活性剤としては、例えばトリアリルシアヌレート (TAC) 及びアクリレート、例えばエチレンジオールジメタクリレート (EDMA)、ブタンジオールジメタクリレート (BDMA) 及びトリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM) が適している。TAC、BDMA及び/又はEDMAが有利である。

【0055】適当なシランは、例えばビニルトリメトキシ及びトリエトキシシラン、ビニルートリス (2-メトキシエトキシ) シラン、3-メタクリルオキシプロピルートリメトキシシランの型である。その際、3-メタクリルオキシプロピルートリメトキシシランで処理するのが有利である。該シランはゴム100重量部に対して有利には2~6重量部で使用する。

【0056】更に、ゴムコンパウンドは別の添加物、例えば加硫促進剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び/又は発泡剤を含有していてよい。一般的には、これら別の添加物は、ゴム100重量部に対して50重量部以下になる。このようなコンパウンドの製造は、例えば1988

年、Marcel Dekker Inc., New York and Basel で出版された、F.W. Barrow 等による "Rubber Compounding" に記載されている。

【0057】ポリアミド、ポリアミド成形材料又はポリアミドブレンドとゴムコンパウンドとからなる物品は1工程式又は2工程式で製造することができる。繊維複合材とゴムコンパウンドとからなる物品は、2工程式で製造することができる。

【0058】2工程処理では、まず硬質の成形材料を、射出成形、押出成形又はプレプレグの凝固成形により製造し、次いで第2段階で場合により前成形したゴムコンパウンドを圧着し、ゴムの加硫条件に曝す。ゴムの硬質成形品への圧着は、圧縮、射出成形又は押出成形により行うことができる。

【0059】2工程式射出成形法においては、二色射出成形品の2工程式製造の場合と同様に行う。インサートとしては、記載の硬質材の成形品を使用する。射出成形機のシリンダー及びスクリュウは公知の方法でゴム加工用に設計されており、かつ工具は加硫温度に加熱可能である。外部の離型助剤を使用する場合には、該助剤が材

それというのも該助剤は、結合接着剤に影響を及ぼさないからである。

【0060】最適な加硫条件は、選択されたゴム混合物、特にその加硫系及び成形品の構造に依存する。その際、公知の実験値に依拠することができる。というのも、付加シランは反応条件に影響を及ぼさないからである。

【0061】シリンダー中のゴム混合物の適当な材料温度は、一般的には40~80°C、有利には60~70°C

の範囲内にある。

【0062】適当な工具温度は、インサートの軟化温度に従う。該温度は一般的には140~200°Cの範囲内にある。インサートの該軟化範囲を許容する場合には、温度を高温域、例えば170~190°Cの範囲で選択する。加硫時間はゴム混合物以外に、加硫温度及び材料の形状寸法に従う。該時間は一般的には30秒~30分の間であり、低温及び厚いゴム材料は比較的長時間が必要とする。

【0063】2工程式押出成形法により圧着及び完全加硫する場合には、例えば第1工程で製造したポリアミド成形材料からの異形材、例えば管をゴム材料で包囲し、場合により加圧下で完全加硫する。ポリアミド成形材料又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材からの板も同様に行う。

【0064】1工程式の射出成形法の場合には、1工程式の二色射出成形品と同様に作業する。この場合、一方の射出成形機は熱可塑処理用であり、他方はゴム加工用に設けられている。該工具を、ポリアミド、ポリアミド成形材料ないしはポリアミドブレンドの硬化温度未満にあるべきである所定の加硫温度に加熱する。

【0065】ポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド及びポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材と前記ゴムコンパウンドとからなる本発明の部材の使用目的は、例えばパッキン、モーター、ポンプ及び電動工具のケーシング、ローラ、タイヤ、カップリング、緩衝器、コンベヤーベルト、防音及び防振部材である。

【0066】

【実施例】次に本発明を以下の実施例につき詳細に説明する。

【0067】ゴム混合物の製造には以下の材料を使用した。

【0068】BUNA HUELS AP 341, ML<sub>1+4</sub> 100°C = 70 のムーニー粘度を有する統計的な EPDM-ゴム (Huels AG, 45764 Marl)。

【0069】Durex 0 : 20 m<sup>2</sup>/g の C T A B 値を有するカーボンプラック、製造元 : Degussa社、Omyalite : 約 7.5 m<sup>2</sup>/g の比表面積を有する炭酸カルシウム、製造元 : Omya社、Koeln、

urg, Donau、

ZnO RS : 酸化亜鉛、製造元 : Carl Arnsberger社、Koen,

Vulkanox HS : 重合した 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、製造元 : Rhein-Chemie社、Rheinau、

BDMA : ブタンジオールジメタクリレート、ケイ酸カルシウムに対して 75%、製造元 : Lehmann&Voss 社、

Perkadox 14/40 : 白亜及び  $S_iO_2$  に対して 40% の  
ビス- $t$ -ブチルペルオキシ-イソプロピルベンゼン、  
製造元 : Akzo Chemicals社、Dueren、

DYNASTILAN MEMO : メタクリル-オキスプロピル-トリ  
メトキシシラン、製造元 : Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN AMEO : アミノプロピルトリエトキシシラ  
ン、製造元 : Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN VTMEO : ビニル-トリ (メトキシエトキ  
シ) シラン、製造元 : Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN GLYMO : グリジジル-オキシプロピルトリ  
メトキシシラン、製造元 : Huels社、Troisdorf、

DYNASILAN DAMO : N-アミノエチル-3-アミノプロ  
ピル-トリメトキシシラン、製造元 : Huels社、Troisdo  
rf、

Sunpar 2280 : パラフィン系 (73%) - ナフタリン  
系 (23%) - 芳香族系 (4%) 油状物、製造元 : Sun  
Oil社、Belgien、

ポリアミド材料としては以下の成形材料を使用した。

【0070】タイプAは、ショア- $D$ -硬度を有するポ  
リアミド12ベースのポリエーテルブロックアミド (P  
EBA) ; VESTAMID E 55、製造元 : Huels AG社、D-457  
64Marlである。

【0071】タイプBは、m-クレゾール中0.5%の  
溶液で2.1の溶液粘度 ( $\eta_{sp,1}$ ) 及びカルボキシル基  
のアミノ末端基に対する比、約3.5を有するポリアミ  
ド12、VESTAMID L、製造元 : Huels AG社、D-45764 M  
arlである。

【0072】タイプCは、m-クレゾール中0.5%の  
溶液で2.1の溶液粘度 ( $\eta_{sp,1}$ ) 及びカルボキシル基  
のアミノ末端基に対する比、約0.3を有するポリアミ  
ド12、VESTAMID L、製造元 : Huels AG社、D-45764 M  
arlである。

【0073】タイプDは、m-クレゾール中0.5%の  
溶液で2.1の溶液粘度 ( $\eta_{sp,1}$ ) 及びカルボキシル基  
のアミノ末端基に対する比、約0.3を有するポリアミ

ド12、VESTAMID L、製造元 : Huels AG社、D-45764 M  
arlである。該成形材料は、付加的にN-ブチルベンゼ  
ンスルホンアミド7.5重量%を軟化剤として含有す  
る。

【0074】タイプEは、m-クレゾール中0.5%の  
溶液で1.8の溶液粘度 ( $\eta_{sp,1}$ ) 及びカルボキシル基  
のアミノ末端基に対する比、約3を有するポリアミド6  
12、VESTAMID D、製造元 : Huels AG社、D-45764 M  
arlである。

【0075】タイプFは、m-クレゾール中0.5%の  
溶液で1.8の溶液粘度 ( $\eta_{sp,1}$ ) 及びカルボキシル基  
のアミノ末端基に対する比、約0.4を有するポリアミ  
ド612、VESTAMID D、製造元 : Huels AG社、D-45764  
Marlである。

【0076】タイプGは、ポリアミド6、Ultramid B  
4、製造元 : BASF AG社、Ludwigshafen である。

【0077】タイプHは、ポリアミド6.3-T、Trog  
amid T5000、製造元 : Huels AG社、D-45764 Marlである。

【0078】ゴム混合物の製造  
個々のゴム混合物 I. 1 ~ V. 4 の製造を、バッチ式実  
験室用測定ニーダ (製造元 : Haake社) 中で行った。開  
始温度 60°C 及び回転数 64 rpm で、まず BUNA HUELS  
AP 341 28.57 g を可塑化した。約 5 分以内で Sun  
par 2280 (第1表に記載の充填剤) 5.71 g, ZnO RS  
1.43 g 及び Vulkanox HS 0.57 g を配合し、更  
に 3 分間均質化した。該時間中に温度を約 110°C に上  
昇させた。該前混合物を、引続き室温で 24 時間以上貯  
蔵した。引続き同じ条件 (開始温度 60°C, 64 rpm)  
で、Perkadox 14/40 1.71 g, BDMA 0.43 g 及び第1表に記載のシランを約 4 分以内で均質に配合  
した。その際、該混合物の温度を 130°C より高く上昇  
させなかった。

【0079】

【表1】

第1表

ゴム混合物の組成

混合物	充 填 剂			DYNASILAN-タイプ				
	Silli-tin Z86 [g]	Omyalite [g]	Durex O [g]	MEMO [g]	GLYMO [g]	AMEO [g]	DAMO [g]	VTMEO [g]
I.1	22,86	-	-	-	-	-	-	-
I.2	22,86	-	-	0,29	-	-	-	-
I.3	22,86	-	-	0,57	-	-	-	-
I.4	22,86	-	-	1,14	-	-	-	-
I.5	22,86	-	-	-	1,14	-	-	-
I.6	22,86	-	-	-	-	1,14	-	-
I.7	22,86	-	-	-	-	-	1,14	-
I.8	22,86	-	-	-	-	-	-	1,14
II.1	5,71	-	-	-	-	-	-	-
II.2	5,71	-	-	0,29	-	-	-	-
II.3	5,71	-	-	0,57	-	-	-	-
II.4	5,71	-	-	1,14	-	-	-	-
III.1	-	22,86	-	-	-	-	-	-
III.2	-	22,86	-	0,29	-	-	-	-
III.3	-	22,86	-	0,57	-	-	-	-
III.4	-	22,86	-	1,14	-	-	-	-
III.5	-	22,86	-	-	1,14	-	-	-
III.6	-	22,86	-	-	-	1,14	-	-
III.7	-	22,86	-	-	-	-	1,14	-
III.8	-	22,86	-	-	-	-	-	1,14
IV.1	-	5,71	-	-	-	-	-	-
IV.2	-	5,71	-	0,29	-	-	-	-
IV.3	-	5,71	-	0,57	-	-	-	-
IV.4	-	5,71	-	1,14	-	-	-	-
V.1	-	-	22,86	-	-	-	-	-
V.2	-	-	22,86	0,29	-	-	-	-
V.3	-	-	22,86	0,57	-	-	-	-
V.4	-	-	22,86	1,14	-	-	-	-

## 【0080】複合材の製造

試験したポリアミドから、試料体 (100×100×4 mm) を射出成形法でシリンダー温度 250°C で製造した。引続き、板を V2A-鋼の型 (100×100×8 mm) に装入し、20 mm の幅の片の PTFE-フィルムで片面を被覆した。全表面を試験すべきゴム混合物で被覆した。このように作製した板を、油圧プレス (Schwabenthan-Polystat 200T) 中でそれぞれ使用される成形材料型に以下の条件で加圧した。

## 【0081】アーチカルバーナーによる接着力測定

(成形材料タイプ A, H)  
b) 180°C 及び 200 バールで 20 分間 (成形材料タイプ B, C, D)  
c) 200°C 及び 200 バールで 10 分間 (成形材料タイプ E, F, G)

## 結合接着力実験

ポリアミド材料と加硫したゴムの間の結合接着力実験を、DIN 53531 に基づく剥離実験を用いて実施した。そ

の際、テフロンフィルムにより、加硫の際にポリアミド材料から分離したゴム製品を、剥離実験の際にゴムストリップが熱可塑性樹脂表面に対して垂直に剥離されるように張設した。結果を第2表に示すが、その際、評価は以下のように行った。

【0082】H 接着 (ゴム内の破損、すなわち凝着破損; 高い分離力)、

第2表

結合接着力実験

例(B)ないし は比較例(V)	ゴム混合物	成形材料							
		A	B	C	D	E	F	G	H
V1	I.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	I.2	-	-	-	-	-	H	-	-
B2	I.3	-	-	H	H	-	H	t	-
B3	I.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V2	I.5	-	-	-	-	-	-	-	-
V3	I.6	-	-	-	-	-	-	-	-
V4	I.7	-	-	-	-	-	-	-	-
B4	I.8	-	H	t	H	t	H	t	-
V5	II.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B5	II.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B6	II.3	-	-	H	H	H	H	H	H
B7	II.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V6	III.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B8	III.2	-	-	-	-	-	H	-	-
B9	III.3	-	-	H	H	-	H	-	H
B10	III.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V7	III.5	-	-	-	-	-	-	-	-
V8	III.6	-	-	-	-	-	-	-	-
V9	III.7	-	-	-	-	-	-	-	-
B11	III.8	-	H	t	H	t	H	t	t
V10	IV.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B12	IV.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B13	IV.3	-	H	H	H	H	H	-	H
B14	IV.4	H	H	H	H	H	H	H	H
V11	V.1	-	-	-	-	-	-	-	-
B15	V.2	-	H	H	H	H	H	H	H
B16	V.3	H	H	H	H	H	H	H	H
B17	V.4	H	H	H	H	H	H	H	H

【0084】比較例V1、V5、V6、V10及びV1

1により、シランを添加しないと強固な結合が達成され

ないことが判明した。

50 【0085】比較例V2～V4並びにV7～V9は、本

\*— 接着せず (ゴムとポリアミド間の境界面での破損、すなわち接着層破損; 低いないしは非常に低い分離力)、

t 部分的に接着 (凝着破損と接着層破損の境界範囲; 中程度の分離力)。

【0083】  
\* 【表2】

発明により必要とされる二重結合ではなく別の官能基を有するシランは、強固に結合させるには不適切であることが判明した。

【0086】例B1、B5、B8、B12及びB15は、シラン含有率の下限範囲内で、充填剤のシラン消費作用により、しばしば十分な結合は達成されないが、比較的小さい表面積を有する充填剤が存在すると良好な結果が得られることが判明した。

【0087】他は同じ組成のゴムコンパウンドにおけるシラン含有率の影響は、例えば一連のV1、B1、B2、B3から明白である。

【0088】ポリアミドをベースとする熱可塑性樹脂成\*

\*分の使用に対する本発明の効果が制限されていることは、比較例V12により明らかである。

【0089】比較例V12

熱可塑性樹脂成分としては、商標名 VESTODUR 1000 (製造元: Huels AG, D-45764 Marl) のポリプロピレンテレフタレートを使用した。

【0090】ゴムコンパウンドとしては、ゴム混合物V.4を使用した。

【0091】これらの成分から前記の例及び比較例の際と同様に複合体を製造した(加圧条件180°C及び200バールで20分)。該実験は非常に低い分離力ですら接着破壊を生じた。

---

フロントページの続き

(54) 【発明の名称】 加硫ゴムとポリアミド、ポリアミド成形材料、ポリアミドブレンド又はポリアミドマトリックスを含有する繊維複合材とからなる、少なくとも2個の互いに強固に結合した部材からなる物品の製造方法及び複合品